

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-005658

(43)Date of publication of application : 09.01.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/11
C08L 83/05
C08L 83/07
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 02-106733

(71)Applicant : TORAY DOW CORNING SILICONE
CO LTD
NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 23.04.1990

(72)Inventor : MURAMOTO HISAHIRO
IKITSU HIDEO

(54) MATERIAL FOR INTERLAYER OF 3-LAYER RESIST AND PATTERNING METHOD BY USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable microfabrication by using a composition comprising polyorganosiloxane having aliphatic unsaturated groups, and polyorganohydrogensiloxane containing hydrogen atom, and an additional reaction catalyst of a metal atom of group VIII of the periodic table.

CONSTITUTION: The polyorganosiloxane composition to be used for the interlayer of the 3-layer resist comprises A the polyorganosiloxane having at least 2 aliphatic unsaturated groups each combined with a silicon atom in one molecule, and having a softening point higher than normal temperature, B the polyorganohydrogensiloxane having at least 2 hydrogen atoms each directly combined with a silicon atom in one molecule, and C the metal catalyst of group VIII of the periodic table. Since this composition is of a thermosetting resin type, there is no problem on dissolution at the time of coating with the upper layer and on formation of a mixed layer, and on dissolution at the time of developing the upper layer resist, thus permitting the thermosetting of the film to be executed by heat treatment at low temperature in a short time and not to produce by products at the time of hardening reaction, accordingly to easily form a hardened film without any crack.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-5658

⑤ Int.Cl.⁵

G 03 F 7/11
C 08 L 83/05
83/07
G 03 F 7/26
H 01 L 21/027

識別記号

LRN
511

庁内整理番号

7124-2H

6791-4J
7124-2H

④ 公開 平成4年(1992)1月9日

2104-4M H 01 L 21/30 361 S

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑥ 発明の名称 3層レジスト中間層用材料およびパターン形成方法

② 特 願 平2-106733

② 出 願 平2(1990)4月23日

⑦ 発 明 者 村 本 尚 裕 千葉県千葉市白旗1丁目4番地7-408

⑦ 発 明 者 生 津 英 夫 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑦ 出 願 人 東レ・ダウコーニン
グ・シリコン株式会
社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

⑦ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

明 細 書

1. 発明の名称

3層レジスト中間層用材料およびパターン形成方法

2. 特許請求の範囲

1 (A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を有し、軟化温度が常温より高いポリオルガノシロキサン、

(B) 1分子中に少なくとも2個の珪素原子に直接結合した水素原子を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン及び

(C) 周期律表第Ⅶ族金属系付加反応触媒からなることを特徴とする、有機溶剤可溶性で熱硬化性の3層レジスト中間層用ポリオルガノシロキサン組成物。

2 (A) 成分のポリオルガノシロキサンがポリオルガノシルセスキオキサンである、特許請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン組成物。

3 (A) 成分のオルガノポリシロキサンが分子

中に式 $\text{SiO}_{1.2}$ で表わされる構造単位を有する、特許請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン組成物。

4 加工すべき基板上に、有機高分子材料からなる下層レジスト層と、中間層と、放射線照射で架橋もしくは分解する高分子材料からなる上層レジスト層とを順次積層し、該上層レジスト層を露光、現像することにより所望のパターンを該上層レジスト層に形成した後、前記中間層、下層レジスト層を順次エッチングし、次いで基板をエッチングすることにより基板上にパターンを形成する3層レジスト法において、前記中間層として特許請求の範囲第1項記載のポリオルガノシロキサン組成物を用いることを特徴とする、パターン形成方法。

5 (A) 成分のポリオルガノシロキサンがポリオルガノシルセスキオキサンである特許請求の範囲第4項のパターン形成方法。

6 (A) 成分のポリオルガノシロキサンが分子中に式 $\text{SiO}_{1.2}$ で表される構造単位を有する

ものである、特許請求の範囲第5項記載のパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体集積回路を始めとする各種の固体素子の製造に際して、基板上に微細なレジストパターンを高精度に形成するための3層レジストリソグラフィ技術用の中間層材料、特に、低温短時間の熱処理で硬化でき、上層レジスト層を均一な薄膜に作製性良く形成することができ、軟化温度が高く酸素エッチング耐性に優れ、下層レジスト層へのパターン転写性に優れた3層レジスト用中間層材料及び該中間層材料を用いた基板上へのパターン形成方法に関する。

〔従来の技術〕

LSIやバブルメモリ素子等の製造における半導体基板のパターン形成においては、有機系レジストと近紫外光の縮小投影露光、電子線直接描画、あるいはX線露光の組合せによるリソ

グラフ法が用いられている。近年、高集積化に伴いサブミクロンレベルの微細なパターンの高精度な加工が要求されており、現像により得られるレジストパターンを精度良く基板に転写するためには、従来のウェットエッチングに替

ってガスプラズマ、反応性スパッタエッチング、イオンミリング等によるドライエッチングを用いることが必要になり、これに伴ってレジストに対して高感度、高解像性に加えドライエッチング耐性に優れていることも要求されるようになった。また、実際の素子製造過程においては、被加工基板上の段差を平坦化するためにレジスト層を厚く塗布しなければならないことがあり、このように膜厚が大きかったり、膜厚が変動するような場合、レジストの解像度は一般に低下する。また、パターン寸法が微細化するに従って、光露光の場合には基板からの反射光による定在波効果が、電子線描画の場合には反射電子による近接効果が形成パターン精度低下の主な原因となっており、これは、高感度で高解像度

かつドライエッチング耐性の高いレジストを用いても回避することはできない露光時の本質的な問題である。

この問題点を解決するために3層レジスト法が、ジェイ・エム・モラン(J. M. Moran)によってジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー(J. Vacuum Sci. and Technol.)、第16巻第1620ページ(1979年)で提案されている。3層レジスト法では、第1層として基板を加工するためのドライエッチングに対して耐性の大きい有機高分子材料(下層レジスト)を厚く塗布することで基板上の段差を平坦化した後、中間層としてこの第1層を加工するための酸素を使用するドライエッチングに対する耐性に優れた無機化合物材料層を形成し、しかるのち、この中間層の上に第3層としてレジスト層(上層レジスト)を形成する。このレジスト層を光や電子線等を用いた公知の方法でパターン露光した後、現像し、得られたレジスト層の

パターンをマスクとして中間層をドライエッチングする。続いてこのパターン転写された中間層をマスクとして酸素系のドライエッチングにより第1層を加工し、厚く微細なパターンを得る。尚、この酸素系ドライエッチングにより第3層のレジスト層は同時に除去される。こうした3層レジスト法を用いると、パターン形成用のレジスト層は薄くてすみ、その上、レジスト層が基板から隔てられることにより定在波等の基板からの影響を直接受け難くなるので、基板加工時のドライエッチング耐性に優れた微細なレジストパターンを高解像度で得ることが可能となる。ところが3層レジスト法は工程が従来法に比べて長くなるという欠点がある。この欠点を鑑み、近年酸素系ドライエッチング耐性に優れた無機系材料からなるレジストを用い、3層レジスト法における中間層を省いた2層構造として工程を簡略化する2層レジスト法も提案されている。しかしながら、各露光源に対して十分な感度と解像度を有する2層レジスト法用の

レジストとして市販されているものは数えるほどしかなく、従来通りのレジスト、露光法、現像法をそのまま適用可能な3層レジストの方が現段階では有用である。

〔発明が解決しようとする課題〕

3層レジストの中間層としては第1層加工時のマスクとなるため十分な酸素系ドライエッチング耐性を有する材料、例えばSi、SiO₂、Al等の無機材料が適用されている。この中間層の形成法としては、一般にCVD法、スパッタ法、蒸着法のいずれかが用いられている。しかしながら、最近では、通常の有機高分子と同様に基板上にスピンコート法により膜形成が出来、かつ無機材料同様の化学的特性を有するポリオルガノシロキサン（通称シリコーン樹脂）あるいはSiO₂塗布液（通称スピニングラス：SOC）が上記中間層として用いられるようになってきた。これらはスピンコート法が、CVD法、スパッタ法、蒸着法に比べ形成時間が極端に短くかつ簡単な操作で実施出来るためで

シ基からなる群から選ばれる一価の基であり、

$m+n+p+q=1$ 、 $m>0$ 、 $n, p, q \geq 0$ であり、 $m/q \leq 1$ （但し $q \neq 0$ ）または、 $m/p \leq 0.3$ （但し $p \neq 0$ ）であり、 p 及び q が同時に0とならない]

で表されるポリオルガノシロキサンであり、熱軟化温度が非常に高いため皮膜表面はべとつかず、耐熱性に優れた皮膜を形成することができる。また、分子中に珪素原子が多く含まれるため、極めて優れた酸素系ドライエッチング耐性を有している。更に、上記SOCのような縮合硬化型のものに比べて極めて保存安定性優れている。この為、通常使用されているフォトレジストのように、溶媒がセロゾルブ系ないしアルコール系、現像液が水系というように、ポリオルガノシロキサン化合物に対して溶解力の低い溶剤のみが用いられる系においては問題なく使用できるため、優れた中間層材料として注目されている。しかしながら、このものは非硬化型であるために除去が溶剤を用いて容易に行えるという利点を有する反面、特にEBレジストの

ある。前記SiO₂塗布液としてはシラノール化合物を主成分とするコーティング剤が製品化されているが、このものは、上層レジスト塗布時に溶解しない完全な硬化皮膜とするためにはゆるやかな昇温による高温かつ比較的長時間の熱処理が必要であり、熱処理時の厳密な条件管理が必要である。限定された条件外で熱処理した場合には完全に硬化した皮膜が形成しないか、または、皮膜にクラックが入ってしまうという欠点を有している。また、硬化反応が水分に敏感な縮合反応であるため経時変化を起こし易く、スピンコート用ノズルの先端で硬化してしまったり、長期間保存しているうちにゲル化してしまいうという欠点を有していた。

一方、前記シリコーン樹脂は特開昭60-262150に開示されている。このものは、一般式： $(R_1SiO_{1/2})_m \cdot (R_2SiO)_n \cdot (R_3SiO_{3/2})_p \cdot (SiO_2)_q$

〔式中、Rは、同一でも異なってもよく、一価炭化水素基、水素、水酸基およびアルコキ

ように溶解しないし現像液としてケトン系や芳香族系などの溶剤が用いられている場合には上層レジスト塗布時に中間層が溶解したり、上層レジストとの界面にミキシング層を形成したり、上層レジスト現像時に中間層が溶解してしまう可能性があり、安心して用いることが出来ないといった問題が残されていた。

そこで、本発明の目的は、スピンコート法及び低温短時間の熱処理により、クラックのない均一な厚さの硬化皮膜を形成でき、上層レジスト塗布時の溶解やミキシング層形成及び上層レジスト現像時の溶解が起こらず、酸素系ドライエッチング耐性に極めて優れ、しかも使用時の経時変化が少なく保存安定性に優れた3層レジスト中間層用のポリオルガノシロキサン組成物を提供することにある。

さらに、本発明のもう一つの目的は、上記中間層材料を用いた3層レジストにより基板上に高精度のパターンを形成する方法を提供することにある。

〔課題を解決する為の手段とその作用〕

前記目的は、(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を有し、軟化温度が常温より高いポリオルガノシロキサン、

(B) 1分子中に少なくとも2個の珪素原子に直接結合した水素原子を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン及び

(C) 周期律表第Ⅶ族金属触媒からなることを特徴とする、有機溶剤可溶性で熱硬化性の3層レジスト中間層用ポリオルガノシロキサン組成物、および基板上にパターンを形成する3層レジスト法において中間層として前記ポリオルガノシロキサン組成物を用いることにより達成される。

以下に上記組成物を構成する各成分について具体的に説明する。

まず、本発明の3層レジスト中間層用ポリオルガノシロキサン組成物において、(A)成分であるポリオルガノシロキサンは、ベースポリ

ロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基が例示されるが、合成の容易さ、保存安定性、耐熱性及び酸系系ドライエッチング耐性といった観点からはメチル基またはフェニル基であることが望ましい。尚、以下の本文中で略号として使用するRは1価炭化水素基を意味するものとする。軟化温度が常温より高いというときの常温とは、およそ10～40℃の範囲を意味するが、パターン形成作業時の雰囲気温度より高い軟化温度である必要があることはいうまでもない。有機溶剤可溶性で軟化温度が常温より高いポリオルガノシロキサンの代表例としては、一般式： $[RSiO_{1.2}]$ で表される構造単位を基本骨格とするポリオルガノシルセスキオキサン、式： $[SiO_{1.2}]$ で表される構造単位を基本骨格とするかまたは骨格中に有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。

ポリオルガノシルセスキオキサンは、末端を有さない、いわゆる、かご型シルセスキオキサ

マーであって、(B)成分によって架橋して中間層レジストを形成する。この成分は第1に、硬化性を保持するために分子内に少なくとも2個のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を有することが必要であり、第2に、スピンコート皮膜の表面がベツツかず、均一な膜厚となるために、軟化温度が常温より高いことが必要である。脂肪族不飽和基は、SiH基による付加反応を受けられるものであればなんでもよく、例えば、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_n-$ （ここでn=1, 2, 3または4）、シクロヘキセニル基含有基、および $CH_2R_1=CR_2COO(CH_2)_m-$ （ここでR₁はHまたはC₆H₅、R₂はHまたはCH₃、m=1, 2, 3または4）からなる群から選択される。これらの内、合成の容易さ、保存安定性、耐熱性及び酸系系ドライエッチング耐性といった観点からはビニル基が最も好ましい。ポリオルガノシロキサンは、上記脂肪族不飽和基以外の1価炭化水素基を有することができ、メチル基、エチル基、n-ブ

ンであっても、末端に一般式： $[XO_{1.2}]$ （ここでXはRまたはR₁Si）で表される基を有する、いわゆる、ラダー型ポリシロキサンであってもよく、また、皮膜に柔軟性を付与するなどの目的で骨格中に一般式： $[R_2SiO]$ で表される構造単位が部分的に導入されたものや、加水分解縮合炭素基としてのSiY基（ここでYはOH、OR'またはClであり、R'はアルキル基である）が含まれるものであってもよいが、軟化温度が常温より高くなるためには分子量がある程度以上高いか、または、 $[RSiO_{1.2}]$ 構造単位中のRとして芳香族基が多く含有されることが必要である。

一方また、式： $[SiO_{1.2}]$ で表される構造単位を骨格中に有する高軟化温度のポリオルガノシロキサンとしては、例えば、一般式： $[R_1SiO_{1.2}]$ 、 $[SiO_{1.2}]$ 、で示されるようなものが挙げられ、また、このポリオルガノシロキサンに皮膜の柔軟性を高めるなどの目的で一般式： $[R_2SiO]$ 及び／または $[RSiO_{1.2}]$

、 $_{1.2}$ で表される構造単位を部分的に導入したもののや、加水分解縮合残基としての SiY 基（ここで Y は前述どおりである）が含まれるものであってもよいが、軟化温度が常温より高くなるためには分子量がある程度以上高いか、または、 $[\text{R}_2\text{SiO}_{1.2}]$ 構造単位中の R として芳香族基が多く含有されることが必要であり、更に、上記一般式中の b に対する a のモル比が $0.25 \sim 1.5$ 、即ち、1分子中の $[\text{SiO}_{1.2}]$ 構造単位の含量が $40 \sim 80$ モル%の範囲にあることが望ましい。このモル比が 0.25 未満の場合には合成時に分子量が高くなりすぎるか、または、ゲル化して有機溶剤可溶性のものを収率よく得ることが困難である一方、 1.5 より大きな場合には分子量を高くすることが困難なため常温で液状のものしか得られない。常温より高い軟化温度を有するものを収率よく合成するためには、このモル比が $0.3 \sim 1.2$ の範囲内にあることが好ましい。

ポリオルガノシロキサンないし珪素原子含有

上し、通常のポリオルガノシロキサンよりも優れた3層レジスト中間層材料として機能する。

1分子中に少なくとも2個存在することが必須である脂肪族不飽和基はこれらのポリオルガノシロキサン中にいずれの R として含まれていてもよいが、1分子中に含まれる脂肪族不飽和基の割合が低すぎる場合には、本発明の組成物全体としての硬化性が悪くなったり、(B)成分中の SiH 基と完全に反応したとしても硬化皮膜の架橋密度が低くなり、上層レジストに対するその塗布時ないし現像時の密着性が悪くなる場合がある。一方、1分子中に含まれる脂肪族不飽和基の割合が高すぎる場合には、硬化皮膜がもろく、加熱冷却時などにクラックが発生し易くなる。十分な硬化反応性及び密着性を有するためには、1分子中の脂肪族不飽和基含量がおおよそ $5 \sim 80$ モル%の範囲内にあることが望ましい。

これらのポリオルガノシロキサンは公知の方法で合成できる。即ち、各構造単位に相当する

ポリマーの酸素系ドライエッチング耐性については、ポリマー中の珪素原子含量と相関のあることが公知であり（例えば、Seacon, World, 1986(1), p.59~p.65、高分子, 1988, 37巻(6), p.460~p.463、J. Electrochem. Soc., 1983, vol. 130, p.1982など）、下層レジストである有機系レジスト、例えばポリイミドなどをエッチングする際の十分なマスクとして機能し得るためには、耐熱性に加えて少なくとも 10 重量%の珪素原子を含有していることが必要であり、一方、逆にポリマー中に含まれる有機基は脱離し易いか、含量が少ない程好ましいことが原理的に信じられている。従って、上記したように、分子骨格中に一般式： $[\text{RSiO}_{1.2}]$ 及び/または $[\text{SiO}_{1.2}]$ で表される構造単位を導入することはポリオルガノシロキサンの軟化温度を高めるために必要であるのに加え、その結果として分子中に含まれる R 基の割合が $[\text{R}_2\text{SiO}]$ 構造単位のものに比べて小さくなるので、その分、酸素系ドライエッチングに対する耐性も向

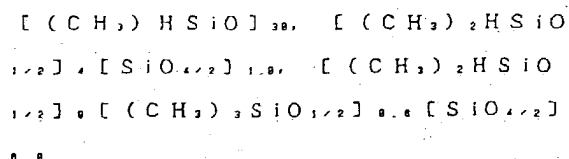
トリオルガノクロルシラン、ジオルガノジクロルシラン、オルガノトリクロルシラン、テトラクロルシランの1種～4種あるいはトリオルガノアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシラン、オルガノトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランの1種～4種を酸性または塩基性条件下に加水分解及び縮合させることにより比較的容易に合成される。尚、この際このような縮合重合反応によるポリマーは多くの場合、比較的広い分子重量範囲のポリシロキサンの混合物として得られるが、低分子量のポリシロキサンは軟化温度が低い上、硬化皮膜の表面ににじみ出て上層レジストに対する密着性を低下させ易いので、例えばメタノールやアセトンのような低分子量のポリシロキサンに対してのみ溶解力のある溶剤で抽出ないし再沈澱精製を行うことによって除去することが望ましい。

(B)成分であるポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、(A)成分のポリオルガノシロキサンの架橋剤であり、珪素原子に直接結合

した水素原子が白金系触媒の作用により脂肪族不飽和基に付加反応して架橋させる。このようなポリオルガノハイドロジェンシロキサンは特に限定されないが、(A)成分のポリオルガノシロキサンと相溶性のあることが望ましいため比較的分子量であることが望ましい。また、1分子中のSiH基含量が低すぎると、組成物中の(A)成分に対する仕込量が多くなり過ぎて目的の特性が得られなかったり、組成物全体としての硬化反応性が悪かったり、硬化皮膜の架橋密度が低くなるために、上層レジストの種類によってはその塗布時ないし現像時の密着性が悪くなる場合がある。SiH基は1分子中に少なくとも0.5モル%含まれることが望ましい。ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、具体例として次のようなものがあげられる。[(CH₃)HSiO]₄、[(CH₃)₂HSiO]₂、[(CH₃)₂SiO]₁₂、[(CH₃)₃SiO]₂、[(CH₃)₂SiO]₆、[(CH₃)HSiO]₃、[(CH₃)₂SiO]₂、

性という点から白金-ビニルシロキサン錯体が特に好ましい。具体的には $\text{Pt}_2\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\}_2$ や $\text{Pt}[\{(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_2]$ のようなものが例示される。尚、白金以外でもコバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウムのような遷移金属及びその化合物も触媒活性のあることが知られており、これらを(C)成分として使用してもよい。

本発明のポリオルガノシロキサン組成物中の各成分の混合割合は、(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンを(A)成分のポリオルガノシロキサンに対して、その脂肪族不飽和基に対するSiH基のモル比が0.5~2.0が望ましく、0.8~1.5になるような割合がより望ましい。モル比が0.5未満や2.0を越えると硬化性が悪かったり、硬化反応にあずからない成分が硬化皮膜表面ににじみ出て来るため上層レジストの塗布時ないし現像時の密着性が悪くなる。また、(C)成分の代表例であ



尚、本発明では（Ａ）成分と（Ｂ）成分を別の成分として扱ったが、１分子中に脂肪族不飽和基とＳｉ—Ｈ基の両方を有するポリオルガノシロキサンを使用しても原理的には特に問題ない。但しこの様なポリオルガノシロキサンは一般に合成することが困難であるため実務的ではない。

(C) 成分の周期律表第Ⅶ族金属系付加反応触媒は、(A) 成分のポリオルガノシロキサン中の不飽和脂肪族基に (B) 成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサン中の SiH 基を付加させるために必要な触媒である。代表例は白金触媒であり、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-βジケトン触媒、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスフェイト錯体などが例示され、このうち、(A) 成分及び (B) 成分との相溶性や触媒活

る白金触媒または白金化合物触媒は、(A)成分と(B)成分の総量に対して、白金原子が好ましくは0.1~500 μ m、より好ましくは1~100 μ m含まれるように添加される。0.1 μ m未満の場合には硬化時間が遅くなり実用的でないし、一方、100 μ mを越えると不経済である。硬化時間は反応温度に依存するが、半導体製造のリソグラフィープロセスにおいて使用するためには、180℃以下の温度で、しかも短時間で硬化することが望ましい。150℃で60分以内に硬化できることが好ましく、180℃で10分以内に硬化できることがより好ましい。

ところで、(A)成分と(B)成分と(C)成分の混合物は一般に室温でも硬化反応が進行するため、混合後すぐに使用しない場合には、適当な硬化抑制剤を添加しておくことにより室温における触媒活性を遅延させておくことが望ましい。このような硬化抑性剤は、高温下では触媒抑制力がないか低下するようなもの及び添

加量が選択される。硬化抑制剤としてはアセチレンアルコール、低分子量アルケニルポリシロキサン、ニトリル化合物、アミン化合物、有機過氧化物、マレイン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレートなどがあげられる。硬化抑制剤の添加量はその種類や、触媒の性質及び濃度、(A)成分と(B)成分の性質及び混合割合などに応じて決定する必要がある。

本発明のポリオルガノシロキサン組成物は、スピンコート法により皮膜を形成できるように、通常、その所定量を有機溶剤に溶解させて使用する。溶解量は必要とする膜厚に応じて適宜決めればよい。溶媒は下層レジスト層への影響、各条件下における塗布特性に応じて選択すればよい。本発明で使用するポリオルガノシロキサンは有機基を有しているため、珪酸等に比べて有機溶剤に対する溶解性に優れており、その選択幅が大きい。また、塗布後の加熱処理で容易に除去できるように、沸点が180℃以下、好ましくは160℃以下の有機溶剤を選択するこ

前記中間層、下層レジスト層を順次エッチングし、次いで基板をエッチングする。

このパターン形成法の好ましい実施態様は次のとおりである。半導体基板上に有機高分子材料からなる下層レジスト層を通常1~2μmの厚さにスピンコートし、加熱処理を行う。次に、中間層として上記ポリオルガノシロキサン組成物を0.15~0.4μm程度の厚さにスピンコートした後、150~180℃で60~10分間程度の加熱処理によってスピンコート用溶媒を完全に除去すると同時に硬化皮膜とする。次に上層レジストとして放射線照射で架橋もしくは分解する高分子系レジストを所定条件にてスピンコートし加熱処理後、露光及び現像することによって上層レジストパターンを得る。この時上層レジストの種類によっては中間層のポリオルガノシロキサン硬化皮膜表面との密着性が悪く、上層レジスト塗布時の膜厚不均一化や現像時のレジストパターンはがれなどの生ずる可能性がある。このような場合には、中間層を塗

とが望ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、キシレン、プロパノール、イソブタノール、アミルアルコール、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、エチルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

本発明のポリオルガノシロキサン組成物には必要に応じて少量の色料、顔料、界面活性剤、接着性向上剤、耐熱剤などを含有させることも可能である。

次に、本願第2発明である、上記ポリオルガノシロキサン組成物を中間層として用いた3層レジストによるパターン形成法について説明する。それには、加工すべき基板上に、有機高分子材料からなる下層レジスト層と上記ポリオルガノシロキサン組成物の硬化物からなる中間層と放射線照射で架橋もしくは分解する高分子材料からなる上層レジスト層とを順次積層し、該上層レジスト層を露光現像することにより所望のパターンを該上層レジスト層に形成した後、

布後または加熱硬化後、その表面を極短時間の酸素プラズマないしO₂などで処理することによって解決できる。次に、通常はCF₄などのF原子含有ガスを用いた異方性のリアクティブイオンエッチング(RIE)により、先に形成された上層レジスト層のパターンをマスクとして中間層をエッチングする。続いて通常は酸素系のガスを用いたRIEにより下層をエッチングし、上層レジストパターンを下層に転写する。この後、この得られた下層レジストパターンをマスクとして任意の手法により半導体基板を加工する。ここで3層レジストの下層材料は、厚膜を形成でき、耐ドライエッチング性、耐熱性及び平均化性に優れ、酸素系RIEにより加工可能な有機高分子であれば特に限定されず、ノボラック樹脂やポリイミド樹脂が例示される。なお、下層レジスト材料は上層レジストパターンニング時に照射光が基板で反射することによる悪影響を防ぐために光吸収剤を含有していてもよい。

また、3層レジストの上層レジスト材料としてはUVレジスト、EBレジスト、電子線レジスト、X線レジスト、イオンビームレジストなどがある。また、ここで加工したい基板が有機系の材料やアルミニウムなどである場合には、原理的に特に下層を必要とすることなく本発明のポリオルガノシロキサン組成物を下層とする2層構造で基板を精度よく加工することが可能である。アルミニウムを加工する場合には塩素系ガスによるRIEを行うことが有効である。

また、本発明のポリオルガノシロキサン組成物は上記したように優れたドライエッチング耐性及び耐熱性を有しているため、他のレジストプロセス、例えばT. Ishii, T. Matsuda, K. Harada, 85 Sympo. on VLSI Technol. Digest, P. 70 (1985) に提案されているSIEL法におけるマスク材料などとしても有効に使用可能である。

[実施例]

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体

的に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。粘度は25℃における値である。

合成例1

トルエン／アルコール／水からなる溶液を激しく攪拌しつつジメチルジクロロシランとメチルトリクロロシランのトルエン溶液を滴下して加水分解した後、トルエン層を十分水洗し、脱水及び濾過を行った。この濾液中に固体酸触媒とテトラメチルジビニルジシロキサンを投入し、80～100℃で8時間反応させた。冷却後濾過した反応溶液をメタノール中に投入することにより、末端がジメチルビニルシロキシ化されたポリメチルシロキサン（ベースポリマーA）を得た。得られたポリマーは、Dⁿ単位に対するTⁿ単位のモル比が5.26（ここでDⁿ=[(CH₃)₂SiO]_n、Tⁿ=[CH₂SiO]_n）、ビニル基含量が2.43重量%、Si含量が40.1重量%、分子量が重量平均で16000、軟化温度が約58℃であった。

合成例2

トルエン／アルコール／水からなる溶液を激しく攪拌しつつフェニルトリクロロシランを滴下して加水分解した後、トルエン層を十分水洗後、脱水し、触媒量の水酸化カリウムとテトラメチルジビニルジシロキサンを加えて12時間加熱還流させた。冷却後中和及び濾過した反応溶液をメタノール中に投入することにより、末端がジメチルビニルシロキシ化されたラダー型のポリフェニルシロキサンを得た（ベースポリマーB）。得られたポリマーは、ビニル基含量が3.36重量%、Si含量が22.7重量%、分子量が重量平均で32000、軟化温度が約200℃であった。

合成例3

合成例2におけるフェニルトリクロロシランの代わりにビニルトリクロロシランとメチルトリクロロシランを、テトラメチルジビニルジシロキサンの代わりにヘキサメチルジシロキサンを用いたこと以外は同様の条件により、末端がト

リメチルシロキシ化されたポリメチルビニルシルセスキオキサンを合成した（ベースポリマーC）。得られたポリマーは、ビニル基含量が20.7重量%、Si含量が37.8重量%、分子量が重量平均で31500、軟化温度が約120℃であった。

合成例4

加熱攪拌下にある水／塩酸／アルコール／トルエン／ジメチルビニルモノエトキシシランからなる溶液中にテトラエトキシシランを徐滴し、6時間の加熱還流を行なった後、トルエン層を十分水洗した。このトルエン溶液を共沸により脱水し、ヘキサメチルジシラザンを加えて4時間加熱還流を行なった後、冷却後の溶液をメタノール中に投入することにより[SiO]_n単位を基本骨格とするポリオルガノシロキサンを得た（ベースポリマーD）。得られたポリマーは、平均組成式が[(CH₃)₂SiO]_{0.12}[(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO]_{0.88}[SiO]_{1.0}で表され、Si含量が38.9

重量%、 $[\text{SiO}_{1.2}]$ 含量が66.2モル%、分子量が重量平均で7900.0、軟化温度が300℃以上であった。

合成例5

合成例4におけるジメチルビニルモノエトキシシランの代わりにトリメチルモノメトキシシランを用い、テトラエトキシシランに加えてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は同様の条件で、硬化性反応基がメタクリル基であるポリオルガノシロキサンを合成した(ベースポリマーE)。得られたポリマーは、平均組成式が $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.2}]_{0.66}[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.2}]_{0.34}[\text{SiO}_{1.2}]_{1.0}$ で表され、Si含量が39.9重量%、 $[\text{SiO}_{1.2}]$ 含量が66.2モル%、分子量が重量平均で7900.0、軟化温度が300℃以上であった。

実施例1

上記合成例1、2、3、4及び5で合成したベースポリマーA、B、C、D及びEと、各々

実施例1において架橋剤Pを混合しなかったこと以外は同一の条件で、溶剤a2、b2、c2、d2及びe2を調製した。各々の溶液をSiウエハ上にスピンコートし、170℃のホットプレート上にて5分間ベークしたところ、いずれも全くクラックのない均一な厚さの皮膜が形成された。しかしながら、このウエハを、n-ヘプタン、MIBK及びキシレンに各々浸漬したところ、いずれの皮膜も、完全に溶解してしまった。

比較例2

実施例1において触媒である塩化白金酸・ビニルシロキサン・アルコール錯体のn-オクタン溶液を添加しなかったこと以外は同一の条件で、溶剤a3、b3、c3、d3及びe3を調製した。各々の溶液をSiウエハ上にスピンコートし、170℃のホットプレート上にて5分間ベークしたところ、いずれも全くクラックのない均一な厚さの皮膜が形成された。しかしながら、このウエハを、n-ヘプタン、MIBK

の珪素原子結合ビニル基に対する珪素原子結合水素原子のモル比が1.0となるような部数の架橋剤P(平均組成式: $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.2}]_2[(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{1.2}]_{10}$ 、珪素原子結合水素原子:1.53重量%、粘度:19cs)及び、ベースポリマーと架橋剤の総量に対して40nmの白金原子が含まれるような量の塩化白金酸・ビニルシロキサン・アルコール錯体のn-オクタン15重量%溶液を混合することにより、溶剤a1、b1、c1、d1及びe1を調製した。

各々の溶液をSiウエハ上にスピンコートし、170℃のホットプレート上にて5分間加熱したところ、いずれも全くクラックのない均一な厚さの硬化皮膜が形成された。このウエハを、n-ヘプタン、MIBK及びキシレンに各々浸漬したところ、いずれの硬化皮膜も、どの溶剤中でも全く侵されることなく変化していなかった。

比較例1

及びキシレンに各々浸漬したところ、いずれの皮膜も、完全に溶解してしまった。

比較例3

架橋剤Pと、それに対して40nmの白金原子が含まれるような量の塩化白金酸・ビニルシロキサン・アルコール錯体のn-オクタン7重量%溶液を混合してなる溶液をSiウエハ上にスピンコートし、170℃のホットプレート上にて5分間ベークしたところ、皮膜表面はべたつき、膜厚も不均一であった。

実施例2

実施例1において架橋剤Pの代わりに架橋剤Q(平均組成式: $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1.2}]_4[\text{SiO}_{1.2}]_{1.0}$ 、珪素原子原子結合水素原子:1.22重量%、粘度:10cs)を用いたこと以外は全く同一の条件にして、溶剤a4、b4、c4、d4及びe4を調製した。

各々の溶液をSiウエハ上にスピンコートし、170℃のホットプレート上にて5分間ベークしたところ、いずれも全くクラックのない均一

な厚さの硬化皮膜が形成された。このウェハを、 n -ヘプタン、MIBK及びキシレンに各々浸漬したところ、いずれの硬化皮膜も、どの溶剤中でも全く侵されることがなく変化していなかった。

実施例3

実施例1及び実施例2における硬化皮膜を形成したウェハについて、高周波電力150W、酸素ガス流量20SCCM、ガス圧力2Paなる条件下でRIEを行ったところ、いずれの硬化皮膜においても膜厚の減少速度（エッチングレート）は5分間の平均で50Å/分以下であった。一方、これと同一条件下における市販のノボラック樹脂系フォトレジストを250℃で5分間加熱してなる被膜のエッチングレートは1000Å/分以上であった。従って、実施例1及び実施例2における各硬化皮膜は十分な酸素エッチング耐性を有していると判断できる。

実施例4

0.5 μ m厚のアルミニウム薄膜を堆積したシ

リコン基板上に、下層レジストとしてノボラック樹脂系フォトレジストOFPR-800（東京応化社販売）を2 μ mの厚さにスピンコートし、250℃にて5分間加熱処理した。次に中間層として実施例1で調製された溶液d1を0.2 μ mの厚さとなるようにスピンコートし、170℃のホットプレート上で5分間加熱した。この後、上層レジストとしてフルオロアルキルメタクリレート重合体を主成分とする電子線感光型レジストであるFBM（ダイキン工業社販売）を0.5 μ m厚にスピンコートし、電子線照射及び現像処理することにより所望の上層レジストパターンを形成した。次に、CF₄+2.5% H₂混合ガスを用いたRIE（300W、50SCCM、10Pa）により、上層レジストパターンをマスクとして中間層をエッチングした。次に、ガスを酸素に切り換え、150W、20SCCM、2Paなる条件下で、中間層パターンをマスクとして下層レジストをエッチングした。続いて、アルミニウム薄膜を300W、C

比較例4

実施例4において、中間層としてd1の代わりに、比較例1及び比較例2で用いた溶液a2、b2、c2、d2、a3、b3、c3、d3及びe3を用い、その他は実施例4と同一の条件でパターンを形成しようとしたところ、上層レジストであるFBMを塗布時にミキシング層を形成したか、または、その露光後の現像時に中

間層が溶解したため、所望の上層レジストパターンが得られなかった。

実施例5

0.3 μ m厚の多結晶シリコンを堆積したシリコン基板上に、下層レジストとしてクレゾール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂の組成物であるフォトレジストAZ-1350（シブレー社販売）を1 μ mの厚さにスピンコートし、窒素雰囲気下150℃にて30分間加熱処理した。次に中間層として実施例1で調製された溶液d1を0.2 μ mの厚さとなるようにスピンコートし、170℃のホットプレート上で5分間加熱した。この後、上層レジストとしてAZ-1350を1 μ m厚にスピンコートし、436nmの紫外線露光、現像処理することにより所望の上層レジストパターンを形成した。次いで、実施例4と同様にして中間層及び下層をエッチングした。続いて、500W、CCl₂F₂ガス25SCCM、12Paの条件で多結晶シリコンをエッチングした。この後、100℃に加熱した

ジクロルベンゼン-テトラクロルエチレン混合液を用いて下層及び中間層を除去することによって、基板上に1.0 μ m幅の多結晶シリコンパターンを得た。

尚、中間層としてここで用いたd1の代わりに、実施例1及び実施例2で調製されたa1, b1, c1, e1, a4, b4, c4, d4及びe4を用いた場合にも同様の結果が得られた。
[発明の効果]

本発明の3層レジスト中間層用ポリオルガノシロキサン組成物は、(1)熱硬化型であるために、上層レジスト塗布時の溶解やミキシング層形成及び上層レジスト現像時の溶解という問題は起こらない、(2)熱硬化が珪素原子結合水素原子の脂肪族不飽和基への付加反応により起こるので、従来の縮合型のものとは異なり、皮膜の硬化を低温短時間の熱処理で行うことができ、硬化反応時に副生成物も発生しないため、クラックのない硬化皮膜を容易に形成することができる、(3)雰囲気中の水分に対して影響

を受けないため使用時の経時変化が少なく、保存安定性にも優れる、(4)ベースポリマーとして軟化温度が常温より高い有機溶剤可溶性のポリオルガノシロキサンを使用しているため、被膜表面がべとつかず、ゴミが付着し難く、皮膜形成時に膜厚のムラを生じたりすることがなく、均一な薄膜を簡便なスピンコート法により形成することができる、(5)硬化皮膜は耐熱性に優れ、多くの珪素原子を含有するので下層加工時の酸蒸系ドライエッチング耐性が極めて優れているという利点を有する。

本発明のパターン形成方法は、上記組成物を3層レジストの中間層材料として用いるので、上層レジストの微細パターンを高精度に下層の有機高分子膜に転写することができ、凹凸のある被加工基板表面におけるサブミクロンオーダーの微細加工を可能ならしめ、超LSIをはじめとする各種固体素子の高集積化が容易に実現できるという利点を有する。